

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-349566

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

C07D207/267

C07C319/14

C07C319/28

C07C321/30

(21)Application number : 10-176556

(71)Applicant : TONEN KAGAKU KK

(22)Date of filing : 10.06.1998

(72)Inventor : INOUE SATOSHI
KOMIYAMA OSAMU

(54) RECOVERY AND PURIFICATION OF N-METHYL-2-PYRROLIDONE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for recovering and purifying N-methyl-2-pyrrolidone through raising the pH of the N-methyl-2-pyrrolidone after used in synthesizing a polyarylene sulfide and easily and efficiently removing thiophenol, etc., left in the N-methyl-2-pyrrolidone as well.

SOLUTION: This method for recovering and purifying N-methyl-2-pyrrolidone from the slurry of a polyarylene sulfide obtained by reaction between an alkali metal sulfide and a dihaloaromatic compound in an N-methyl-2-pyrrolidone solvent comprises adding 0.01-1.0 pt.wt. of an alkali metal hydroxide and/or alkali metal carbonate to 100 pts.wt. of the liquor predominant in the N-methyl-2-pyrrolidone after separating the polyarylene sulfide from the above slurry followed by distillation without any heat treatment of the system in advance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-349566

(43)公開日 平成11年(1999)12月21日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 D 207/267

C 0 7 D 207/267

C 0 7 C 319/14

C 0 7 C 319/14

319/28

319/28

321/30

321/30

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-176556

(22)出願日 平成10年(1998)6月10日

(71)出願人 000221627

東燃化学株式会社

東京都渋谷区広尾一丁目1番39号

(72)発明者 井上 敏

千葉県習志野市谷津7-7-62-704

(72)発明者 小味山 治

千葉縣市原市有秋台西2-6-1-101

(74)代理人 弁理士 松井 光夫

(54)【発明の名称】 N - メチル - 2 - ピロリドンの回収精製法

(57)【要約】

【目的】 P A S の合成に使用した後のNMPのpHを上げると共に、NMP中に含まれるチオフェノール等を簡便かつ効率良く除去するNMPの回収精製法を提供する。

【構成】 N - メチル - 2 - ピロリドン溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて得たポリアリーレンスルフィドのスラリーからN - メチル - 2 - ピロリドンを回収精製する方法において、該スラリーからポリアリーレンスルフィドを分離した後のN - メチル - 2 - ピロリドンを主成分とする液体に、該液体100重量部に対して0.01~1.0重量部のアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ金属炭酸塩を添加し、次いで、予め加熱処理を施すことなく、蒸留することによりN - メチル - 2 - ピロリドンを回収精製する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 N - メチル - 2 - ピロリドン溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて得たポリアリーレンスルフィドのスラリーから N - メチル - 2 - ピロリドンと回収精製する方法において、該スラリーからポリアリーレンスルフィドを分離した後の N - メチル - 2 - ピロリドンと主成分とする液体に、該液体 100 重量部に対して 0.01 ~ 1.0 重量部のアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ金属炭酸塩を添加し、次いで、予め加熱処理を施すことなく、蒸留することにより N - メチル - 2 - ピロリドンと回収精製する方法。

【請求項 2】 N - メチル - 2 - ピロリドンと主成分とする液体の pH が 8.5 未満（該液体に同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である）であるところの請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 回収精製された N - メチル - 2 - ピロリドンの pH が 8.5 ~ 12（該 N - メチル - 2 - ピロリドンに同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である）であるところの請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】 N - メチル - 2 - ピロリドンと主成分とする液体が、10 ~ 500 重量 ppm のチオフェノールを含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】 N - メチル - 2 - ピロリドンと主成分とする液体が、5 ~ 200 重量 ppm のジフェニルジスルフィドを含む請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、N - メチル - 2 - ピロリドンと回収精製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】N - メチル - 2 - ピロリドン（以下では NMP と略すことがある）は、ポリアリーレンスルフィド（以下では PAS と略すことがある）、とりわけポリフェニレンスルフィド（以下では PPS と略すことがある）の重合用溶媒として有用である。工業的には該 NMP を循環使用することが、PAS の製造コスト低減のために必須である。

【0003】しかし、PAS の合成に使用した後の NMP の pH は使用前と比べて低下する。例えば、使用前の NMP の pH が 8.5 以上であるのに対し、使用后では 8.5 未満となることがある。このような pH が 8.5 未満の NMP を PAS の合成に循環使用すると、重合反応が不安定になり、PAS の分子量低下及び溶融粘度の低下を引起す。また、PAS の合成に使用した後の NMP には、PAS 合成の際にチオフェノールやジフェニルジスルフィド等の不純物が副生することがあり、これらの不純物を含む NMP をそのまま PAS の合成に循環使

用すれば、得られる PAS の分子量及び溶融粘度を低下させるという問題が生ずる。

【0004】従って、従来、循環使用に当っては蒸留等により、PAS を合成した後の NMP 中に含まれるチオフェノール等の不純物を除去していたが、NMP の pH の調整も含め効率の良い方法がなく PAS のコスト高を招いていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、PAS の合成に使用した後の NMP の pH を上げると共に、NMP 中に含まれるチオフェノール等を簡便かつ効率良く除去する NMP の回収精製法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく種々の検討を行った。その結果、下記の本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、（1）N - メチル - 2 - ピロリドン溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて得たポリアリーレンスルフィドのスラリーから N - メチル - 2 - ピロリドンと回収精製する方法において、該スラリーからポリアリーレンスルフィドを分離した後の N - メチル - 2 - ピロリドンと主成分とする液体に、該液体 100 重量部に対して 0.01 ~ 1.0 重量部のアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ金属炭酸塩を添加し、次いで、予め加熱処理を施すことなく、蒸留することにより N - メチル - 2 - ピロリドンと回収精製する方法である。

【0008】特許第 2641501 号公報には、少なくとも、チオフェノール又は、ジフェニルジスルフィドのいずれか一方を含有する NMP にポリハロゲン化芳香族化合物及びアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ金属炭酸塩を添加し、加熱処理した後、蒸留分離することを特徴とする NMP の精製方法が開示されている。更に、該公報の発明の詳細な説明において、アルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ金属炭酸塩の使用量を、チオフェノール及びジフェニルジスルフィドの総量に対してモル比で 0.5 ~ 5 に限定しており、かつ各実施例においても上記範囲内において使用されている。該方法においては、アルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ金属炭酸塩を添加した後、蒸留により NMP を分離する前に加熱処理を施すことが必須であり、加熱処理をせずに直接蒸留を実施すればチオフェノールを殆ど除去することができない。該方法では、かかる加熱処理に相当の時間を要することから効率的ではなく、コスト高をも招く。更に、該公報には、該方法で得られる NMP の pH については何ら記載されていない。

【0009】本発明者らは、かかる加熱処理を行わずに、NMP の pH を上げかつチオフェノール等の不純物をほぼ完全に除去するためには、いかなる操作が必要かを種々検討した結果、アルカリ金属水酸化物及び／又は

アルカリ金属炭酸塩を、PASの合成に使用した後のNMPを主成分とする液体に対して上記所定量で添加すれば、アルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ金属炭酸塩の添加後の加熱処理を行わずとも、蒸留操作のみでほぼ完全にチオフェノール等の不純物を除去することができるばかりでなく、pHをも上げ得ることを見出したのである。該方法は、従来法に比べて著しく簡便かつ効率的であり、従って、著しくPAS製造コストを削減することができるのである。

【0010】好ましい態様として、(2) N-メチル-2-ピロリドン¹⁰を主成分とする液体100重量部に対して、アルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ金属炭酸塩を0.05～0.5重量部添加する上記(1)記載の方法、(3) N-メチル-2-ピロリドン¹⁰を主成分とする液体のpHが8.5未満(該液体に同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である)であるところの上記(1)又は(2)に記載の方法、(4) N-メチル-2-ピロリドン²⁰を主成分とする液体のpHが6.0以上8.5未満(該液体に同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である)であるところの上記(1)又は(2)に記載の方法、(5)回収精製されたN-メチル-2-ピロリドンのpHが8.5～12(該N-メチル-2-ピロリドンに同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である)であるところの上記(1)～(4)のいずれか一つに記載の方法、(6)回収精製されたN-メチル-2-ピロリドンのpHが9.5～11.5(該N-メチル-2-ピロリドンに同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である)であるところの上記

(1)～(4)のいずれか一つに記載の方法、(7) N-メチル-2-ピロリドン³⁰を主成分とする液体が、10～500重量ppmのチオフェノールを含む上記(1)～(6)のいずれか一つに記載の方法、(8) N-メチル-2-ピロリドン³⁰を主成分とする液体が、5～200重量ppmのジフェニルジスルフィドを含む上記(1)～(7)のいずれか一つに記載の方法、(9) N-メチル-2-ピロリドン³⁰を主成分とする液体に、ポリハロ芳香族化合物を添加することなしに蒸留する上記(1)～(8)のいずれか一つに記載の方法を挙げることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明におけるアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ金属炭酸塩の添加量は、NMP溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて得たPASスラリーからPASを分離した後のNMPを主成分とする液体100重量部に対して、上限が1.0重量部、好ましくは0.5重量部、かつ下限が0.01重量部、好ましくは0.05重量部である。上記下限未満では、回収精製されたNMPのpHを下記の所定値にすることができず、また、NMPを主成分と

する液体に含まれるチオフェノールを十分に除去することができない。上記上限を超えては、添加したアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ金属炭酸塩が十分に溶解せず析出するため好ましくない。

【0012】アルカリ金属水酸化物としては、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等が挙げられる。アルカリ金属炭酸塩としては、好ましくは炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸カリウム等が挙げられる。これらのうちで水酸化ナトリウム、炭酸カリウムが特に好ましく用いられる。

【0013】本発明において、上記のアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ金属炭酸塩が添加されるところのNMPを主成分とする液体は、NMP溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて得たPASスラリーからPASを分離することにより得られるものである。

【0014】NMP溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させてPASスラリーを製造する方法は特に制限されない。例えば、特公昭45-3368号公報に記載の方法、特公昭52-12240号公報記載のアルカリ金属カルボン酸塩を使用する方法、米国特許第4038263号明細書に記載のハロゲン化リチウム等の重合助剤を使用する方法、特公昭54-8719号公報に記載のポリハロ芳香族化合物等の架橋剤を使用する方法、特公昭63-33775号公報に記載の異なる水の存在量下、多段階反応を使用する方法等を使用し得る。好ましくは、特開平5-222196号公報に記載された、有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させてPASを製造する方法において、反応中に反応缶の気相部分を冷却することにより反応缶内の気相の一部を凝縮させ、これを液相に還流せしめる方法により製造することができる。

【0015】ここで、アルカリ金属硫化物は公知であり、たとえば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム及びこれらの混合物である。これらの水和物及び水溶液であっても良い。又、これらにそれぞれ対応する水硫化物及び水和物を、それぞれに対応する水酸化物で中和して用いることができる。安価な硫化ナトリウムが好ましい。

【0016】ジハロ芳香族化合物も公知であり、例えば特公昭45-3368号公報記載のものから選ぶことができるが、好ましくはp-ジクロロベンゼンである。また、少量(20モル%以下)のジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン又はビフェニルのパラ、メタ又はオルトジハロ物を1種類以上用いて共重合体を得ることができる。例えば、m-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p、p'-ジクロロジフェニルエーテル、m、p'-ジクロロジフェニルエーテル、m、m'-ジクロロジフェニルエーテル、p、p'-ジクロロジフェニルスルホン、m、p'-ジクロロジフェニルスルホン、

m, m' - ジクロロジフェニルスルホン、p, p' - ジクロロビフェニル、m, p' - ジクロロビフェニル、m, m' - ジクロロビフェニルである。

【0017】また、他の少量添加物として、末端停止剤、修飾剤としてのモノハロ化物、又はチオフェノール、ジフェニルジスルフィド等の分子量調節剤を併用することもできる。

【0018】こうして得られたPASスラリーから、PASが当業者にとって公知の後処理法、例えば濾過、常圧若しくは減圧フラッシング等によって分離されて、NMPを主成分とする液体が得られる。また、上記のようにして分離した後の未精製のPASを非酸化性雰囲気下において加熱した際に生ずる揮発分、あるいは分離後の未精製PASを温水洗浄等した際に生ずる廃水から水を分離した後の油分等もNMP及び任意的にチオフェノールやジフェニルジスルフィドを含んでおり、これらは単独で又は上記のNMPを主成分とする液体に混合されて処理され得る。このようにして得られたNMPを主成分とする液体のpHは、好ましくは8.5未満、特に好ましくは6.0以上8.5未満である。該pHは、液体中のチオフェノール等の酸性物質の含有量に依存するが、チオフェノール等の酸性物質の各々が、例えばガスクロマトグラフィー等の分析手段を使用して検出できないほどの微量であっても上記のような低いpHを示すことがある。ここで、pHは、該NMPを主成分とする液体に同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である。該NMPを主成分とする液体は、チオフェノールを好ましくは10~500重量ppm、特に好ましくは20~200重量ppm含有し、ジフェニルジスルフィドを0~500重量ppm、好ましくは5~200重量ppm、特に好ましくは10~100重量ppm含有する。上記の各PASの合成法において副生するチオフェノール及びジフェニルジスルフィドの量は通常上記範囲に含まれる。チオフェノール又はジフェニルジスルフィドの量が上記上限を超えると、除去が不十分となることがあるため好ましくない。また、該NMPを主成分とする液体には、PAS合成のために添加した未反応のジハロ芳香族化合物が、該液体中に好ましくは0.1~2.5重量%、特に好ましくは0.2~2.0重量%残存する。上記の各PASの合成法において、解重合を生ずると上記液体中のチオフェノール、ジフェニルジスルフィドの量が、夫々、最大2000重量ppm程度及び最大1000重量ppm程度に増大し、そのpHも著しく低下する傾向を示す。このような液体は、通常のPAS合成の操業から生ずるものではなく、希な異常操業から生ずるものであるが、本発明の方法は、このような液体についても使用可能である。

【0019】本発明においては、上記のNMPを主成分とする液体に、アルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ金属炭酸塩が添加される。該アルカリ金属水酸化物及

び／又はアルカリ金属炭酸塩は固体状あるいは水溶液として添加することができる。本発明においては、該添加後、液状物質の加熱処理を実施せず、直ちに蒸留が行われる。蒸留自体は公知であり、好ましくは常圧蒸留、減圧蒸留が用いられる。

【0020】該蒸留後に得られたNMPは、殆どチオフェノール、ジフェニルジスルフィド、ジハロ芳香族化合物を含まず、そのpHは、好ましくは8.5~12、特に好ましくは9.5~11.5である。ここで、pHは、該NMPに同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である。従って、該NMPは、PAS合成にそのまま循環使用できて、PASの分子量及び溶融粘度を低下させることがなく安定生産を確保することができる。

【0021】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0022】

【実施例】実施例において、パラジクロロベンゼン、チオフェノール、ジフェニルジスルフィドの定量はいずれもガスクロマトグラフィーを使用して実施した。

【0023】pHは、いずれも測定試料に同重量のイオン交換水を加えた混合物について測定した。

【0024】PPS製造後のNMPを主成分とする液体は、下記のようにして得た。

【0025】合成例1

150リットルのオートクレーブに、フレーク状硫化ソーダ(60.9重量%Na₂S)18.743kgとNMP45.0kgを仕込んだ。窒素気流下攪拌しながら209℃まで昇温して、水4.600kgを留出させた。その後、オートクレーブを密閉して180℃まで冷却し、パラジクロロベンゼン(以下ではp-DCBと略すことがある)21.287kg[Na₂S/p-DCB(モル比)=1.010]及びNMP18.0kgを仕込んだ。液温150℃で窒素ガスを用いて1kg/cm²Gに加圧して昇温を開始した。液温260℃で3時間攪拌し反応を進め、次いで降温した。

【0026】得られたスラリーを濾過してPPSを分離し、淡黄色の濾液(NMPを主成分とする液体)(A)を得た。

【0027】合成例2

p-DCB21.182kg[Na₂S/p-DCB(モル比)=1.015]を用いた以外は、合成例1と同様に実施して濾液(B)を得た。

【0028】合成例3

p-DCB21.850kg[Na₂S/p-DCB(モル比)=0.984]を用いた以外は、合成例1と同様に実施して濾液(C)を得た。

【0029】合成例4

p-DCB19.546kg[Na₂S/p-DCB

10

20

30

40

50

(モル比) = 1. 1 0 0] を用いた以外は、合成例 1 と同様に実施して濾液 (D) を得た。

【0030】上記の各濾液 (NMP を主成分とする液体) 中のチオフェノール (Thio-P)、ジフェニルジスルフィド (DPDS) 及び p-DCB の含有量並びに pH は表 1 及び 2 に示した。

【0031】

【実施例 1】濾液 (B) 900 グラムに 49% 水酸化ナトリウム水溶液 4. 6 グラム (濾液 100 重量部に対して水酸化ナトリウム 0. 25 重量部) を加え、次いで常圧蒸留を行って NMP を精製した。

【0032】

【実施例 2】49% 水酸化ナトリウム水溶液 1. 8 グラム (濾液 100 重量部に対して水酸化ナトリウム 0. 1 重量部) を加えた以外は、実施例 1 と同じく実施した。

【0033】

【実施例 3】濾液 (C) を用いた以外は、実施例 1 と同じく実施した。

【0034】

【実施例 4】濾液 (A) 900 グラムに 49% 水酸化ナトリウム水溶液 9. 2 グラム (濾液 100 重量部に対して水酸化ナトリウム 0. 5 重量部) を加え、次いで常圧蒸留を行って NMP を精製した。

【0035】

表 1

	濾液 種類	NaOH 添加量 *1 (重量部)	K ₂ CO ₃ 添加量 *1 (重量部)	pH	Thio-P *2 (重量 ppm)	DPDS *2 (重量 ppm)	p-DCB *2 (重量 %)
<u>実施例 1</u>	B	0.25	-				
蒸留前				7.8	170	38	0.45
蒸留後				10.6	-	-	0.03
<u>実施例 2</u>	B	0.1	-				
蒸留前				7.8	170	38	0.45
蒸留後				10.1	-	-	0.04
<u>実施例 3</u>	C	0.25	-				
蒸留前				7.9	-	-	1.40
蒸留後				11.0	-	-	0.38
<u>実施例 4</u>	A	0.5	-				
蒸留前				8.2	80	-	0.59
蒸留後				10.9	-	-	0.04
<u>実施例 5</u>	D	0.5	-				
蒸留前				6.9	1560	80	0.27
蒸留後				11.3	-	-	0.01
<u>実施例 6</u>	B	-	0.5				
蒸留前				7.8	170	38	0.45
蒸留後				10.4	-	-	0.04

【0042】

【実施例 5】濾液 (D) を用いた以外は、実施例 4 と同じく実施した。

【0036】

【実施例 6】40% 炭酸カリウム水溶液 11. 3 グラム (濾液 100 重量部に対して炭酸カリウム 0. 5 重量部) を加えた以外は、実施例 1 と同じく実施した。

【0037】

【比較例 1】49% 水酸化ナトリウム水溶液を添加せず、実施例 1 と同じく常圧蒸留を実施した

【0038】

【比較例 2】49% 水酸化ナトリウム水溶液 0. 092 グラム (濾液 100 重量部に対して水酸化ナトリウム 0. 005 重量部) を加えた以外は、実施例 2 と同じく実施した。

【0039】

【比較例 3】40% 炭酸カリウム水溶液 0. 113 グラム (濾液 100 重量部に対して炭酸カリウム 0. 005 重量部) を加えた以外は、実施例 2 と同じく実施した。

【0040】精製された NMP 中のチオフェノール、ジフェニルジスルフィド及び p-DCB の含有量並びに pH は表 1 及び 2 に示した。

【0041】

【表 1】

【表 2】

表 2

	濾液 種類	NaOH添加量 *1 (重量部)	K ₂ CO ₃ 添加量 *1 (重量部)	p H	Thio-P *2 (重量ppm)	DPDS *2 (重量ppm)	p-DCB *2 (重量%)
比較例 1	A	0	-				
蒸留前				8.2	80	-	0.59
蒸留後				8.8	28	-	0.04
比較例 2	B	0.005	-				
蒸留前				7.8	170	38	0.45
蒸留後				9.1	22	-	0.03
比較例 3	B	-	0.005				
蒸留前				7.8	170	38	0.45
蒸留後				8.6	45	-	0.03

* 1 : 濾液 1 0 0 重量部に対する添加量

* 2 : NMP中の量

実施例 1 及び 2 は、本発明の範囲内において水酸化ナトリウムを異なる量で添加し、次いで蒸留したものである。いずれも pH は著しく上昇し、かつチオフェノールの除去は良好であった。また、ジフェニルジスルフィド及び p - ジクロロベンゼンの除去も良好であった。実施例 3 は、実施例 1 の濾液 B に代えて、チオフェノールは存在しないが pH が著しく低い濾液 C を使用したものである。pH は著しく上昇した。実施例 4 及び 5 は、夫々、濾液 B に比べて、pH が高くかつチオフェノール含有量の少ない濾液 A 及び pH が低くかつチオフェノール含有量が多い濾液 D を使用したものである。いずれも pH の上昇及びチオフェノールの除去は良好であった。実施例 6 は、実施例 1 の水酸化ナトリウムに代えて炭酸カリウムを使用したものである。実施例 1 と同様に良好な結果を示した。

【0043】比較例 1 は、濾液 A を使用し、水酸化ナト

リウムを添加しなかったものである。pH は 8.5 以上になったものの、その上昇の程度は低く、かつチオフェノールの除去は悪かった。比較例 2 は、濾液 B を使用し、水酸化ナトリウムの添加量を本発明の範囲未満としたものである。比較例 1 と同様にチオフェノールの除去は悪かった。比較例 3 は、濾液 B を使用し、炭酸カリウムの添加量を本発明の範囲未満としたものである。比較例 1 と同様にチオフェノールの除去は悪かった。比較例 1 ~ 3 の各蒸留後の NMP を PPS の合成に使用したところ、いずれの場合にも重合反応が不安定となり、PPS の分子量低下及び溶融粘度の低下を引起した。一方、実施例 1 ~ 6 の精製された NMP では、かかる問題は全く生じなかった。

【0044】

【発明の効果】本発明は、PAS の合成に使用した後の NMP の pH を上げると共に、NMP 中に含まれるチオフェノール等を簡便かつ効率良く除去する NMP の回収精製法を提供するものである。